

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-83793

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/31

B

C 3 0 B 25/14

H 0 1 L 21/285

C

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-142084

(22) 出願日 平成7年(1995)6月8日

(31) 優先権主張番号 1994P12900

(32) 優先日 1994年6月8日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 593160415

ヒュンダイ エレクトロニクス インダ
ストリーズ カンパニー リミテッド

大韓民国 467-860 キョウンキド イチ
ヨングン プバリユブ アミーリ サン
136-1

(72) 発明者 イー スングソク

大韓民国 467-860 キョウンキド イチ
ヨングン プバリユブ アミーリ サン
136-1 ヒュンダイ エレクトロニクス
インダストリーズ カンパニー リミテ
ッド内

(74) 代理人 弁理士 長谷 照一 (外2名)

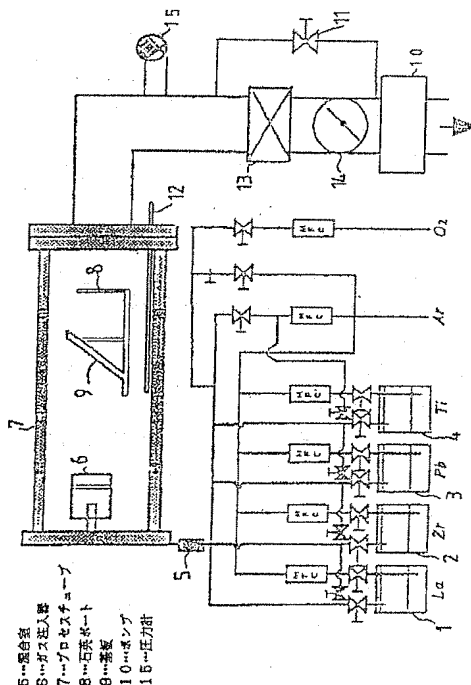
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜の形成方法

(57) 【要約】

【目的】 強誘電体薄膜の形成において、誘電体の材料組成の調節が容易で、良好な段差被覆性および電気的・物理的特性を有する強誘電体薄膜の形成方法を提供する。

【構成】 強誘電体ソースを収容している多数の容器(1、2、3、4)およびプロセスチューブ(7)を加熱し、プロセスチューブ内にウエハ(9)をローディングし、プロセスチューブ内部を真空中に維持した状態で予定の温度に上昇させる時、ソース容器内で気化されたソースガスをキャリアガスを用いて搬送して混合室(5)で混合し、混合室に反応速度調節ガスと酸化ガスを供給し、混合室で混合されたガスをガス注入手段(6)を通じてプロセスチューブ内に注入してウエハ上に目的の強誘電体薄膜を蒸着する。ホットウォール化学蒸着法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体ソースを収容している容器および処理しようとするウエハを収容するためのプロセスチューブを加熱する第1段階と、

上記プロセスチューブ内にウエハをローティングする第2段階と、

上記プロセスチューブ内部を真空に維持した状態で予定された温度に上昇させるとき、上記容器で気化されたソースガスをキャリアガスを用いて搬送して混合室で混合する第3段階と、

上記混合室に反応速度調節ガスと酸化ガスを供給する第4段階と、

上記混合室で混合されたガスをガス注入手段を通じて上記プロセスチューブ内に注入して上記ウエハ上に蒸着する第5段階とを含んで成り、ホットウォール化学蒸着法により強誘電体薄膜を形成することを特徴とする強誘電体薄膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記第5段階の後に、酸素またはオゾン雰囲気中で熱処理する第6段階を更に含むことを特徴とする方法。

【請求項3】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

第1段階は、上記プロセスチューブおよび上記プロセスチューブに連結された全てのガス誘導管をパージする第7段階を更に含むことを特徴とする方法。

【請求項4】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記第3段階で、上記プロセスチューブ内の真空度を50mTorr以下とすることを特徴とする方法。

【請求項5】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記第4段階で、上記反応速度調節ガスがアルゴンガスであることを特徴とする方法。

【請求項6】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記第4段階で、上記酸化ガスが酸素またはオゾンであることを特徴とする方法。

【請求項7】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

第3段階で、上記プロセスチューブ内の温度を400℃～700℃に維持することを特徴とする方法。

【請求項8】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記ガス注入手段は、上記プロセスチューブとは独立的に加熱されて200℃～300℃の温度を維持することを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記化学蒸着がバッチ型で成ることを特徴とする方法。

【請求項10】 請求項3に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記第7段階で、上記プロセスチューブ内をパージするガスがアルゴンまたは窒素ガスであることを特徴とする強誘電体薄膜形成方法。

【請求項11】 請求項1に記載の強誘電体薄膜の形成方法において、

上記プロセスチューブに連結された全てのガス誘導管の温度を上記強誘電体蒸着源ソースの気化温度より高く維持することを特徴とする成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、PLT、PT、PZT、PLZT、BST等の強誘電体薄膜の形成方法に関し、ホットウォール化学蒸着(CVD)法を利用して優れた特性を有する強誘電体薄膜を形成する方法に関する。

【0002】PLT、PT、PZT、PLZT、BST等の薄膜は、半導体DRAMまたは不揮発性メモリ素子の電荷貯蔵用誘電体薄膜として用いられ、またその他にも赤外線感知用薄膜、光メモリ、光スイッチ、光変調素子、表示素子用の薄膜などに用いられている強誘電体薄膜である。

【0003】

【従来の技術】従来の強誘電体薄膜の形成方法は、ゾル・ゲルコーティング法とPVD(Physical Vapor Deposition)法を用いており、PVD法では、真空蒸着、スパッタリング、レーザアブレーションなどを利用している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ゾル・ゲルコーティング法では、出発物質(precursor)(ソース物質)である金属を含有したアルキル(alkyl)基またはアセテート(acetate)基の化合物を混合して、基板(ウエハ)を回転させながら基板(ウエハ)上にその混合物を注ぎ薄膜を形成させる方法であって、塗布された薄膜の結晶化により高温での熱処理時に薄膜に亀裂などが発生して、薄膜の電気的・物理的特性が不良であり、半導体製造工程に利用するのに不適合な問題点があった。

【0005】さらに、PVD法では、所望の薄膜の組成と一致する組成のバルク(bulk)材料をターゲット材として利用して、高真空でプラズマ、イオンビーム、レーザ等を利用して物理的にターゲットから原子を分離させ(たたき出し)て基板(ウエハ)に薄膜を形成させる方法で、そのため誘電体材料の組成の調節が容易でなく、蒸着された薄膜の段差被覆性(step-coverage)や電気的な特性が良好でないのみならず、量産面で生産単価が高い問題点があった。

【0006】上記問題点を解決するために案出したこの発明は、薄膜に損傷を与え得る外部要因を排除し、誘電

3

体の材料組成の調節が容易で、良好な段差被覆性および電気的・物理的特性を有する強誘電体薄膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するためのこの発明による強誘電体薄膜の形成方法は、強誘電体ソース（プリカーサ）を収容している多数の容器およびプロセスチューブを加熱する第1段階と、上記プロセスチューブ内にウエハをローディングする第2段階と、上記プロセスチューブ内部を真空中に維持した状態で予定された温度に上昇させる時、上記容器で気化されたソースガスをキャリアガスを用いて搬送して混合室で混合する第3段階と、上記混合室に反応速度調節ガスと酸化ガスを供給する第4段階と、上記混合室で混合されたガスをガス注入手段を通じて上記プロセスチューブ内に注入して上記ウエハ上に蒸着する第5段階を含み、ホットウォール化学気相蒸着方法により強誘電体薄膜を形成するのである。

【0008】

【実施例】以下、添付した図面を参照してこの発明に係る強誘電体薄膜の形成装置および形成方法を詳細に考察してみると、次のとおりである。

【0009】まず、この発明に係る強誘電体形成装置は、CVD法（その中でも、とりわけMOCVD法）により強誘電体を形成するもので、図1にこの発明のCVD装置が詳細に図示されている。図示のとおり、強誘電体を形成するための蒸着源物質を気化させてソースガスを用意する容器が形成されており、それぞれのソース容器1、2、3、4にはLa, Zr, Pb, Ti等、望む薄膜形成に従って適切な物質がそれぞれ収容されている。上記ソース容器1、2、3、4に連結されたガス誘導管およびキャリアガス誘導管等、強誘電体薄膜蒸着プロセスに用いられる全てのガス誘導管は、加熱手段により加熱されてマスフローコントローラ（MFC）の調節を受け、また、これらガス誘導管を通じて流れるソースは適正量のキャリアガス（Ar, O₂）により運搬される。このようにキャリアガスで運搬されたソースガスLa, Zr, Pb, Ti等は混合室5に入ってそれぞれのガスが混合されるように構成されている。混合されたガスは、外部の温度と遮断されて別途の加熱装置により加熱されるガス注入器(gas injector)6の噴射によりプロセスチューブ7に入って石英ボート8に置かれている基板（ウエハ）9の上に強誘電体薄膜を形成する。

【0010】もちろん、この発明のCVD装置は、従来と同様に、主ゲートバルブ13とスレシヨルドバルブ14を通じた主ポンピングと、副ゲートライン11を通じた副ポンピングをするようにプロセスチューブ7にポンプ10が連結されており、温度および圧力を測定するための熱伝対12と圧力計15を具備している。そして、図1には示されていないが、この発明のCVD装置はプ

4

ロセスチューブ7の外部のヒーターによりプロセスチューブ7および基盤（ウエハ）9が加熱されるように、ホットウォール式加熱装置として構成されている。

【0011】次いで、上記装置を用いて強誘電体薄膜をCVDで形成する方法を図1とともに考察してみれば、次のとおりである。

【0012】強誘電体物質を構成するソースであるLa, Zr, Pb, Ti等が収容されている容器1、2、3、4からプロセスチューブ7までの全てのガス誘導管は、熱線や加熱ボックスを利用してソースの気化温度より約20℃程高く維持した状態でアルゴンまたは窒素となるキャリアガスを利用して、上記気化されたソースを混合室5へ移送し、混合室5内で均一に混合させる。このように混合されたガスは、ガス注入器6を通じてプロセスチューブ7内へ注入されて基板（ウエハ）9に強誘電体薄膜を形成するようになる。

【0013】これをより具体的に考察してみると、まず、ソースLa, Zr, Pb, Tiが収容されている容器1、2、3、4を気化温度より約20℃程高く加熱した後、ガス誘導管およびプロセスチューブ7を加熱する。

【0014】次いで、キャリアガス供給源と連結されたガスバルブを開き、アルゴンまたは窒素を流入させ、全てのガス誘導管およびプロセスチューブ7を30分ないし60分間パージ(purge)させ、プロセスチューブ7を常圧でバックフィル(back fill)した後、基板（ウエハ）9をプロセスチューブ7に挿入する。

【0015】そして、副ゲートバルブ11を開き、500mTorr（ミリトリチェリ）以下に真空を維持するようにした後、バルブを閉じ、主ゲートバルブ13を開いて50mTorr以下に真空を維持し、アルゴンまたは窒素を一定量流入させながら、反応管の温度が設定値の400℃ないし700℃に到達するようにする。

【0016】反応管の温度が所定の設定温度に到達すると、プロセスチューブ7をパージさせたアルゴンガスの供給を止め、キャリアガス（アルゴン、窒素）を一定量流入させ、このキャリアガスが気化されたソースを混合室5へ搬送して、搬送されたガスをガス注入器6を通じてプロセスチューブ7へ注入することにより、PLT, PZT, PLZT等の強誘電体薄膜を形成する。この時、ガス注入器6の温度は200℃～300℃に維持する。

【0017】更に、混合室5には、上記の気化されたソースを酸化させるための酸素（またはオゾン）を注入する酸化ガス誘導管が連結されていて、上記搬入されたガスとともに混合され、蒸着速度を調節する役割を遂行するアルゴンガス（または窒素）を混合室5に注入してプロセスチューブ7における蒸着速度を調節することにより、均一な薄膜特性を得ることができるようになる。

【0018】そして、工程チューブ7の温度がセッティ

10

20

30

40

50

ングされた後、誘電体薄膜が形成されるプロセスチューブ7の真空度は、100mTorr～1200mTorrに維持し、望む蒸着時間の経過後、全てのガスの流入を中止するように全てのバルブを閉じ、反応管の温度を望む温度に低めた後、アルゴン（または窒素）を流入させながらプロセスチューブ7およびガス誘導管をパージさせ、常圧でバックフィルして、基板を取り出して全プロセスを完了する。さらに、このように形成された誘電体薄膜を酸素雰囲気中で一定時間熱処理して電気的特性がもっと優れた強誘電体薄膜を得ることができる。

【0019】図2は、PLT薄膜を形成するために、容器1、2、3にPb(dpm)₂、La(dpm)₃、TIP(Titaniumtetraisopropoxide)を入れて、これら容器それぞれを155℃、195℃、45℃にし、Pb、La、Ti、それに反応速度調節ガスのアルゴン、酸化ガスの酸素の流量をそれぞれ60sccm、20sccm、100sccm、400sccmにしたときの特性を示したものであって、図示のとおり、50nm～500nmの厚さを有する強誘電体薄膜を4回形成したときの蒸着速度および各元素のat%（原子パーセント）を示しているが、組成比率の変化が極めて僅少な優れた再現性を示していることが分る。ここに、dpmはdipivaloylmethanato (O₂C₁₁H₁₉)を、sccmはstandard cubic centimeter per minute (25℃の標準状態に換算したcm³/min)を、それぞれ表す。

【0020】図3は、上記強誘電体の電気的特性を検査するために形成したキャパシタの構造を示し、符号31はSi基板、32はSiO₂、33はPt電極、34はこの発明により形成された強誘電体薄膜、35はPt電極をそれぞれ示している。

【0021】図4～図9は、上記の図3の構造の強誘電*

電圧 [V]	電界 [kV/cm]	貯蔵電荷密度 [μC/cm ²]
-----------	---------------	---------------------------------

1.0	100	11.0
1.5	150	20.5
2.0	200	28.6
2.5	250	37.6

【0028】この表から分るとおり、動作電圧によるDRAMで用いることができる有効貯蔵電荷密度は、2Vの動作電圧（誘電体薄膜内で200kV/cmの電界強度に相当）で28.6μC/cm²（マイクロクーリ毎平方センチメートル）であった。この値をキャパシタンスに換算すると、143fF/μm²（フェムトファラッド毎平方マイクロメートル）であり、SiO₂に換算した厚さは0.23nm（ナノメートル）に該当す ※

*体薄膜の特性を観察したものであって、この時の強誘電体薄膜は500℃（D.T.＝蒸着温度）で蒸着した後、酸素雰囲気中で650℃（A.T.＝熱処理温度）で10分間熱処理した誘電体薄膜で、Pb、La、Tiの組成比率がそれぞれ46%、3%、51%である100nm厚のPLT（46/3/51）薄膜を対象として測定したものである。

【0022】まず、図4は、100nm厚の誘電体薄膜のC-V特性曲線であって、強誘電体に基因したヒステリシス特性が観察され、100kHzで比誘電率が800～1000、誘電損失（tanδ＝誘電正接）が0.06を示した。

【0023】図5は、100nm厚の誘電体薄膜のC-f測定曲線に関するもので、周波数の増加による誘電分散は小さいことを示しているが、3MHz近所でキャパシタンスの減少現象が見られ、これは測定ラインの共振によるものである。

【0024】図6は、200nm厚の誘電体薄膜のC-V特性曲線であって、図4と同様に強誘電体に基因したヒステリシス特性が観察され、100kHzで比誘電率が1000～1200、誘電損失（tanδ＝誘電正接）が0.06であることを示した。

【0025】さらに、図7は、200nm厚の誘電体薄膜のC-f測定曲線に関するもので、図5と同様の特性を示している。

【0026】最後に、図8は、100nm厚の誘電体薄膜の電界に対する分極特性を示したもので、非常にスリムなヒステリシスループ特性を示している。これを代表点について数値で表すと、次の表1のようになる。

【0027】

【表1】

※る。

【0029】さらに、図9は、200nm厚の誘電体薄膜の電界に対する分極特性を示したもので、図8と同様の特性を示しており、これを代表点について数値で表すと、次の表2のようになる。

【0030】

【表2】

7

8

電圧 [V]	電界 [kV/cm]	貯蔵電荷密度 [$\mu\text{C}/\text{cm}^2$]
1.5	83.3	13.2
3.0	167	26.7
4.0	222	32.6
5.0	278	37.7

【0031】この表から分るとおり、動作電圧によるDRAMで用いることができる有効貯蔵電荷密度は、3Vの動作電圧（誘電体薄膜内で167kV/cmの電界強度に相当）で26.7 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、キャパシタンスに換算すると143fF/ μm^2 、SiO₂に換算した厚さは0.23nmに該当することを示した。

【0032】

【発明の効果】以上説明したこの発明は、ホットウォール方式のCVD法を用いて強誘電体薄膜を形成するもので、強誘電体薄膜に損傷を与える外部要因を排除し、組成調節が容易であり、良好な段差被覆性および電気的・物理的特性が優れた強誘電体薄膜を形成することができるので、高集積半導体素子の誘電特性を向上させる効果があり、多数のウエハを一度のプロセスにより同時に処理するバッチ型で強誘電体薄膜を形成することができ、極めて生産性がよい効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明を実行する化学蒸着装置の概略図である。

【図2】 この発明に係るPLT誘電体薄膜の再現性を示すために薄膜形成回数に対する蒸着速度および組成の変動を表すグラフである。

【図3】 この発明に係るPLT誘電体薄膜の電気的特性を測定するために形成したキャパシタの断面図である。

*【図4】 100nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの電圧に対するキャパシタンスの値を示すグラフである。

【図5】 100nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの周波数に対するキャパシタンスの値を示すグラフである。

【図6】 200nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの電圧に対するキャパシタンスの値を示すグラフである。

【図7】 200nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの周波数に対するキャパシタンスの値を示すグラフである。

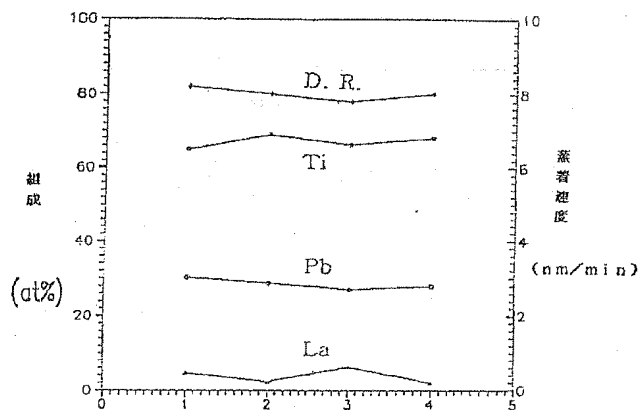
【図8】 100nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの電圧に対する分極の状況を示すヒステリシスループのグラフである。

【図9】 200nm厚の誘電体薄膜でなる図3の構造を有するキャパシタの電圧に対する分極の状況を示すヒステリシスループのグラフである。

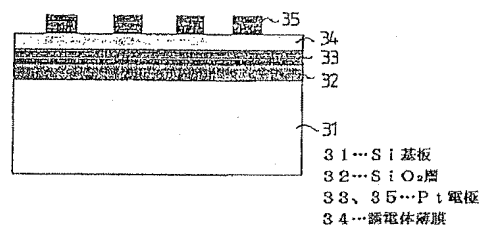
【符号の説明】

1、2、3、4…蒸着源容器、5…混合室、6…ガス注入器、7…プロセスチューブ、8…石英ボート、9…基板、10…ポンプ、11…副ゲートライン、12…熱伝対、13…主ゲートバルブ、14…スレソルダーバルブ、15…圧力計、31…Si基板、32…SiO₂層、33、35…Pt電極、34…誘電体薄膜

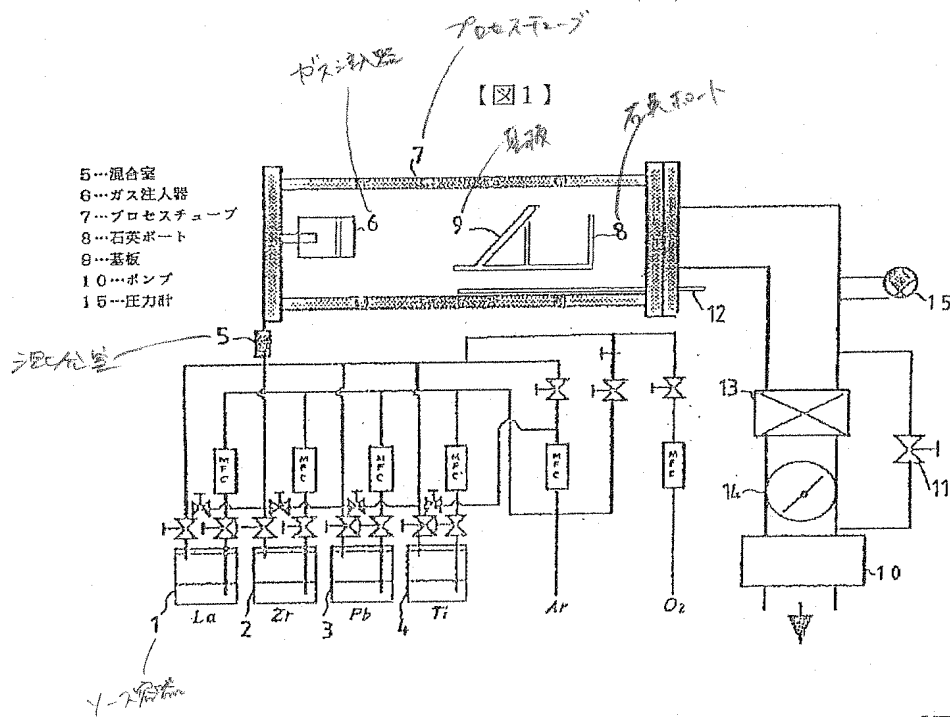
【図2】



【図3】

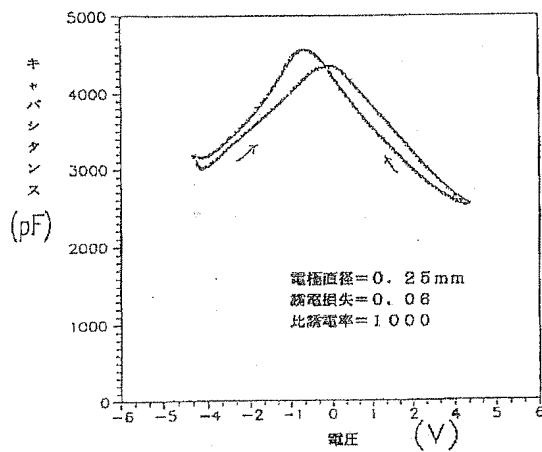


(6)



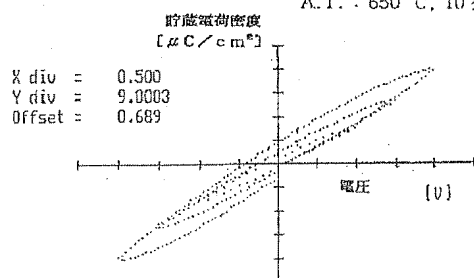
【図4】

D.T.: 500 ℃
A.T.: 650 ℃, 10 分, O₂



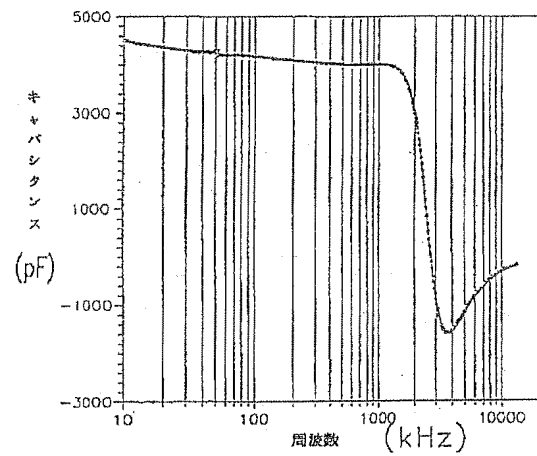
【図8】

D.T.: 500 ℃
A.T.: 650 ℃, 10 分, O₂



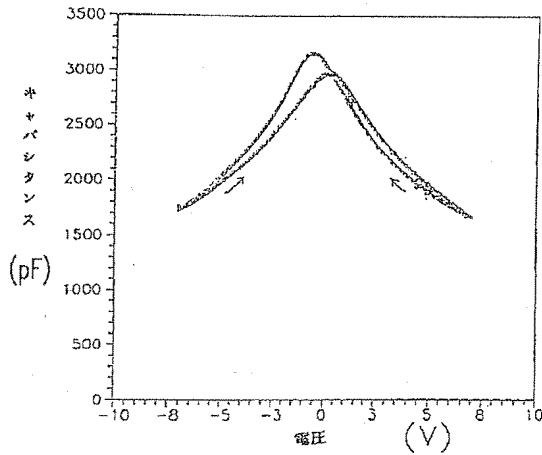
【図5】

D.T.: 500 ℃
A.T.: 650 ℃, 10 分, O₂



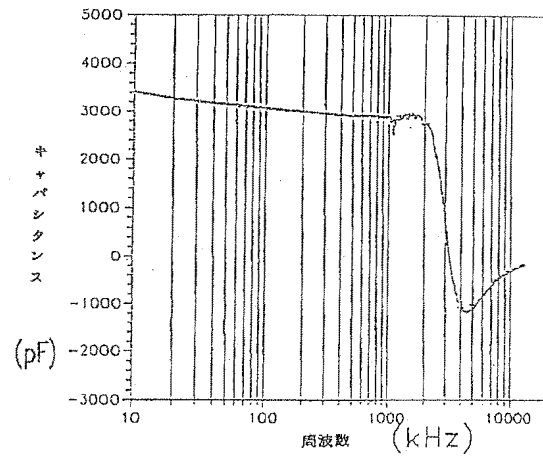
【図6】

D.T.: 500 °C
A.T.: 650 °C, 10 分, O₂



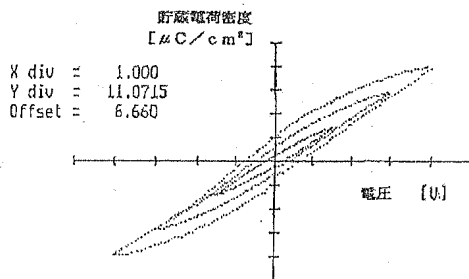
【図7】

D.T.: 500 °C
A.T.: 650 °C, 10 分, O₂



【図9】

D.T.: 500 °C
A.T.: 650 °C, 10 分, O₂



フロントページの続き

(72)発明者 キム ホギ

大韓民国 467-860 キョウンキド イチ
ヨンクン ブバリュブ アミーリ サン
136-1 ヒュンダイ エレクトロニクス
インダストリーズ カンパニー リミテ
ッド内

(72)発明者 キム ジョングチオル

大韓民国 467-860 キョウンキド イチ
ヨンクン ブバリュブ アミーリ サン
136-1 ヒュンダイ エレクトロニクス
インダストリーズ カンパニー リミテ
ッド内

(72)発明者 チュエー スーハン
大韓民国 467-860 キョウンギド イチ
ヨンクン ブバリュブ アミーリ サン
136-1 ヒュンダイ エレクトロニクス
インダストリーズ カンパニー リミテ
ッド内